

003887298

WPI Acc No: 1984-032839/198406

XRAM Acc No: C84-013858

Processing agent for paper - is prepd. from pre-fluoro-alkyl-contg.
polyvinyl dialkyl-amino-ethyl polyacrylate and methylol acrylamide
monomers

Patent Assignee: DAINIPPON INK & CHEM KK (DNIN)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

JP 58220894 A 19831222 JP 82101405 A 19820615 198406 B

Priority Applications (No Type Date): JP 82101405 A 19820615

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 58220894 A 5

Abstract (Basic): JP 58220894 A

The agent is applied to paper by impregnation or coating, or it is added to the pulp slurry. It consists of a water-soluble or water-dispersible copolymer obt'd. by the interaction of (a) 40-94.5 wt.% perfluoroalkyl gp.-contg. vinyl monomer, (b) 5-40, pref. 10-30 wt.% of dialkylaminoethyl (meth)acrylate and (c) 0.5-15, pref. 1-10 wt.% of N-methylol (meth)acrylamide. Component (a) has at least 4C, pref. 4-18C perfluoroalkyl gp. and polymerisable unsat'd. double bond. The copolymer has a mol. wt. 2000-100000. The amino gp. in the copolymer may be neutralised with mineral acid or quaternised with alkylating agent.

The processing agent is diluted with water under stabilised condition, has excellent oil repellency, gives good sizing effect and produces air-permeable, oil-repellent paper.

O/O

Title Terms: PROCESS; AGENT; PAPER; PREPARATION; PRE; FLUORO; ALKYL;
CONTAIN; POLYVINYL; DI; ALKYL; AMINO; ETHYL; POLYACRYLATE; METHYLOL;
ACRYLAMIDE; MONOMER

Derwent Class: A97; F09

International Patent Class (Additional): D21H-001/40

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-D04A; A04-D09; A04-F10; A12-B03A; A12-W06B;
F05-A06B; F05-A06C

Plasdoc Codes (KS): 3002 0210 0231 3152 0496 0503 3063 0643 0971 2000 2180
2198 2436 3249 2575 2585 3256 2725 2798

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 034 04- 062 064 074 076 077 079 081 086 090 231 24& 28& 334 359
431 442 477 50& 51& 52& 532 533 534 537 540 575 58& 583 589 59& 657

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-220894

⑬ Int. Cl.³
D 21 H 1/40

識別記号

庁内整理番号
7921-4L

⑭ 公開 昭和58年(1983)12月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 紙用処理剤

⑯ 特 願 昭57-101405
⑰ 出 願 昭57(1982)6月15日
⑱ 発 明 者 伊藤孝之
奈良市南登美ヶ丘3336-56
⑲ 発 明 者 馬場俊彦
高石市高師浜4-5-7

⑲ 発 明 者 辻川史朗
大阪府南河内郡狭山町大字池尻
2147-1 狭山コーポ2-606
⑳ 発 明 者 山下省五
大阪市淀川区木川東2-18-19
㉑ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58
号

明 細 書

1 発明の名称

紙用処理剤

2 特許請求の範囲

(a)パーフルオロアルキル基含有ビニル単量体を少なくとも40重量%、(b)ジアルキルアミノエチルアクリレート又はジアルキルアミノエチルメタクリレートを5~40重量%、(c)N-メチロールアクリルアミド又はN-メチロールメタクリルアミドを0.5~20重量%の割合で反応させて得られる共重合体よりなる紙用処理剤。

3 発明の詳細な説明

本発明は紙用処理剤に関するもので、さらに詳しくは、パーフルオロアルキル基含有ビニル単量体、ジアルキルアミノエチルアクリレート又はジアルキルアミノエチルメタクリレート、及びN-メチロールアクリルアミド又はN-

メチロールメタクリルアミドを特定の割合で反応させて得られる共重合体よりなる、水希釈安定性が良好で、撥油性に優れ、サイズ性をも付与し得る紙用処理剤に関するものである。

従来、油を含んだ製品の包装用紙としては、グラシン紙やポリエチレンラミネート紙が知られているが、近年特殊な有機フッ素化合物よりなる処理剤で処理された撥油紙が使用されつつある。この撥油紙は、有機フッ素化合物の低表面エネルギーを与える性質を利用したもので、加工紙は通気性を持ち、加工が容易であるといった利点がある。

このような有機フッ素化合物よりなる処理剤としては、大別して2種類のものがある。まず第1の化合物としては、炭化水素の水素を完全にフッ素に置換したパーフルオロアルキル基含有ビニル単量体の単体あるいは他の単量体との重合体によるものである。これは繊維素材に撥水、撥油性

を付与する化合物であり、撥水性を有するために水不溶性である。これらは乳化分散して使用に供される。

第2の化合物としては、1ないし2個のパーフルオロアルキル基に親水性基を付与した低分子量の界面活性剤である。又それ自身水にある程度可溶であり、油を撥く性質のものが期待されるものである。これは親水性基がリン酸エステルであるタイプとカルボン酸のクロムなどによる多価金属によりキレート化されたタイプとの2種類がある。

前者は分散体であるため、水希釈安定性が悪く他の紙加工薬剤との相溶性にトラブルが発生したり、また、サイズプレスなどの高速度での作業に供される場合、分散体が破綻されブロックが発生するなどムラ付きが起り、使用困難である。

後者のうち親水性基が例えばカルボン酸をクロムなどの多価金属によりキレート化されたものであるタイプは金属

イオンの毒性の故に使用が限定されるため、親水性基がリン酸基であるタイプが多く実用に供されているが、本質的にサイズ性に劣る欠点がある。

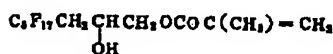
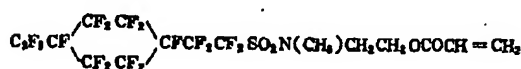
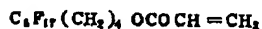
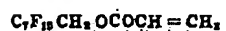
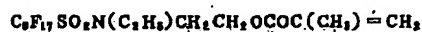
本発明者らは、前記の如き問題点の認識に基づいて、水希釈安定性に優れ、撥油性、サイズ性をも付与し得る紙用撥油剤を提供すべく、鋭意研究した結果、本発明を完成するに至つたものである。

即ち本発明は、(a)パーフルオロアルキル基含有ビニル単量体を少なくとも40重量%、(b)ジアルキルアミノエチルアクリレート又はジアルキルアミノエチルメタクリレート5～40重量%、(c)N-メチロールアクリルアミド又はN-メチロールメタクリルアミドを0.5～2.0重量%の割合で反応させて得られる共重合体よりなる紙用処理剤を新規に提供するものである。

本発明の紙用処理剤は、紙に優れた撥油性とサイズ性を

付与することが出来、特に水希釈安定性に優れているため、他の紙加工薬剤との相溶性も良いので併用でき、高速度の作業にも使用できるものである。

本発明に言う(a)パーフルオロアルキル基含有ビニル単量体は、炭化水素の水素がフッ素原子に置換された炭素数4以上、好ましくは4～18のパーフルオロアルキル基と重合しうる不飽和二重結合を併せもつ化合物であればいずれでも良い。その一例として下記化合物が挙げられる。



本発明における(b)ジアルキルアミノエチルアクリレート、又はジアルキルアミノエチルメタクリレートとしては、例えば、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジイソプロピルアミノエチルメタクリレート、ジブチルアミノエチルアクリレート等が挙げられる。

本発明における共重合体を構成する各単量体の共重合割合は、優れた撥油性とサイズ性を有し、共重合体が水溶性ないしは半分散性となるのに適するものであれば良い。パーフルオロアルキル基含有ビニル単量体の共重合割合は、共重合体の全構成単位の少なくとも40重量%、つまり40~94.5重量%、好ましくは50~90重量%が適当である。パーフルオロアルキル基含有ビニル単量体が40重量%より少なくなると、撥油性が充分発揮できず、好ましくないし、94.5重量%より多いと水溶性の点で問題が

なわない範囲で、他の炭化水素系ビニル単量体が共重合されていても差しつかえない。このような炭化水素系ビニル単量体としては、ブタジエン、イソブレン、塩化ビニル、アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸のエステルまたはアミド、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどの炭素-炭素間に二重結合を有する無官能基単量体、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、モノ(アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェートなどの炭素-炭素間に二重結合を有する官能基含有単量体があげられる。

本発明での共重合体は、(a)、(b)、(c)各単量体を構成単位としてビニル重合の公知の方法により容易に得ることができる。例えばラジカル開始剤を使用した溶液重合が一般的である。生成重合体の分子量は重合開始剤や連鎖移動剤の種類と濃度によつて適切な範囲に調整できるが、一般に

ある。ジアルキルアミノエチルアクリレート又はジアルキルアミノエチルメタクリレートの共重合割合は5~40重量%、好ましくは10~30重量%が適当である。5重量%より少ない場合、共重合体は水溶性ないしは半分散性とはならず、又40重量%を越えると撥油性が低下し好ましくない。N-メチロールアクリルアミド又はN-メチロールメタクリルアミドの共重合割合は0.5~1.5重量%、好ましくは1~1.0重量%が適当である。0.5重量%より少ない場合は、サイズ性が得られず、又1.5重量%より多過ぎると撥油性が低下し、好ましくない。

本発明における共重合体には、前記のパーフルオロアルキル基含有ビニル単量体、ジアルキルアミノエチルアクリレート又はジアルキルアミノエチルメタクリレート及びN-メチロールアクリルアミド又はN-メチロールメタクリルアミド以外に、撥油性、サイズ性及び水希釈安定性を損

2000以上で、2000~10000好ましい。

本発明での共重合体中のアミノ基は、より親水性を増すため、あるいは他の目的のために、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ギ酸、酢酸などの鉱酸或いは有機酸により中和しても、又ジメチル硫酸、メチルクロライドなどのアルキル化剤で4級化してもさじつかえない。

本発明の共重合体より成る紙用処理剤は、任意の方法で被処理物品に適用され得る。例えば、水あるいは水溶性有機溶剤の混合溶液、半分散液として、紙の含浸加工、表面加工及び内面加工(内部添加)などいずれの方法でも撥油処理に供される。又必要に応じて、本発明の紙用処理剤の他に、アミノ樹脂、エポキシ樹脂等の各種紙加工薬剤を併用してもよい。

本発明で言う紙とは繊維質から成るものであればいずれでも良い。例えば各種木材パルプ、麻パルプ、コットンリ

表 1

ンターバルブ、竹バルブ、レーヨン、ビニロン、アクリロニトリル繊維、ポリオレフィン系合成バルブ、アスベスト、セラミックファイバー、ガラス繊維等からなるものが挙げられる。

本発明をより明確にするため以下に実施例を用いて詳細に述べる。尚、例中での部は重量基準によるものである。以下の実施例中に示す撥油性、サイズ性については、次の様な尺度で示してある。すなわち撥油性は表2に示した混合油を用いるTAPPI RC-338による撥油性で表わし、サイズ性はJIS P-8122のサイズ度(秒)で表わしてある。

撥油性	ひまし油	トルエン	n-ヘプタン
1	100 VOL%	0 VOL%	0 VOL%
2	90	5	5
3	80	10	10
4	70	15	15
5	60	20	20
6	50	25	25
7	40	30	30
8	30	35	35
9	20	40	40
10	10	45	45
11	0	50	50
12	0	45	55

実施例1～3及び比較例1～2

スターラー、温度計、窒素ガス導入管をセットした500ml 4つ口フラスコに表2の割合の単量体を合計80g、重合調整剤としてラウリルメルカプタン0.2g、溶剤としてイソプロピルアルコール120g、更に重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.8gを入れ、7.0℃で6時間加熱攪拌し、共重合体のアミノ基と当量の35%塩酸及び純水を加えて総量を500gとして撥油性を得た。

次に、固型分濃度1.0%となる様水希釈により処理液を調整し、尹紙を浸漬、ロール絞り(ウェットピッキングアップ60%)した後100℃×20秒乾燥して撥油紙を得、撥油性とサイズ度を試験した。その結果を表2に示す。

紙用処理剤の固型分濃度1.0%、水希釈液20gを100mlビーカーに入れ、窒素ガスを液中に激しく吹き込み(200ml/分)、5分後の状態を調べた。その結果を表2に示す。

表 2

	紙 用 撥 油 剤	水希釈安定性	撥 油 度	サ イ ズ 度 (秒)
実施例 1	$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 80部、 ジエチルアミノエチルメタクリレート16部、 N-メチロールアクリルアミド4部の共重合体	良 好	12	54
実施例 2	$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 60部、 ジメチルアミノエチルメタクリレート32部、 N-メチロールアクリルアミド8部の共重合体	良 好	11	60
実施例 3	$C_8F_{17}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 70部、 ジエチルアミノエチルメタクリレート25部、 N-メチロールアクリルアミド5部の共重合体	良 好	11	50
比較例 1	$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 95部、 ジメチルアミノエチルメタクリレート4部、 N-メチロールアクリルアミド1部の共重合体	不 良 (水希釈できず)	—	—
比較例 2	$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 80部、 ジエチルアミノエチルメタクリレート20部、 N-メチロールアクリルアミド0部の共重合体	良 好	12	0
参考例 1	市販品 A パーフルオロアルキル基含有リン酸エステル系 紙用撥油剤	良 好	12	0
参考例 2	市販品 B パーフルオロ基含有ビニル単体を主成分とする 重合体の水分散液	不 良 (ブロッタが発生)	10	62

本発明の紙用撥油剤は、水希釈安定性が良好で、撥油性
及びサイズ性に優れることが判る。これに対し、従来品は
前記3つの性能を同時に満足していない。

表3に内部添加法による検討結果を示す。

本発明の紙用撥油剤は定着剤を併用しなくても、優れた
撥油性とサイズ性を付与している事が判る。

特許出願人：大日本インキ化学工業株式会社

表 3

紙用撥油剤	定 着 剤	撥油度	サイズ度 (秒)
実施例 1 10部	—————	10	50
実施例 2 10部	—————	9	52
実施例 3 10部	—————	9	46
比較例 2 10部	—————	10	0
市販品 A 10部	ダイフイツクスD-10 * 10部	10	0
市販品 B 10部	ダイフイツクスD-10 10部	0	0

* ダイフイツクスD-10 大和化学商製

使用パルプ：NBKP/LBKP = 1/1

50°BR、坪量60g/m²

昭 64. 1. 18 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

手 続 補 正 書 (自発)

昭和63年10月7日

昭和57年特許願第 101405 号 (特開 昭
58-220894 号, 昭和58年12月22日
発行 公開特許公報 58-2209 号掲載) につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3 (5)

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第 101405 号

2. 発明の名称

紙用処理剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目35番58号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 茂 邦

4. 代 理 人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社 内

電話 東京 (03) 272-4511 (大代表)

(8876) 弁理士 高 橋 勝 利



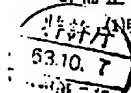
5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第11頁第8行目の「表2」を「表1」に訂正する。

Int. Cl. '1	識別記号	庁内整理番号
D21B 1/40		7003-4L



1/1